

English translation of Publication 1

JP-A-9-5759

(54) [Title of the Invention] Liquid crystal sealing material and liquid crystal display device

(57) [Abstract]

[Purpose] To provide a liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal panel with less cure shrinkage and heat expansion, not hindered for radical polymerization upon UV-ray curing and excellent in adhesion and moisture resistance, as well as a liquid crystal display device of good display quality and high environmental reliability using the same.

[Constitution] It relates to a liquid crystal display device in which liquid crystals 5 are sealed with a sealing material 6 in a gap between two substrates (1a, 1b) having electrodes (2a, 2b) and orientation films (3a, 3b) in which two substrates are adhered, and a sealing material comprising 68 wt% of bisphenol A type epoxy acrylate oligomer, 5 wt% of pentaerythritol, 5 wt% of a ethoxydiethylene glycol acrylate, 5 wt% of a photoinitiator: 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetone, 4 wt% of a modified aromatic amine type heat-curing agent, 3 wt% of γ -glycidoxy propyl trimethoxy silane, 10 wt% of hydrous magnesium silicate and 3 wt% of silicon dioxide is used as the sealing material for sealing liquid crystals and heat set by irradiation of UV-rays.

[Scope of the Claim for Patent]

[Claim 1]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel containing a UV-curable ingredient and a thermosetting ingredient in which the ingredient contains an epoxy(meth)acrylate, a (meth)acrylate ester, a photoinitiator, a heat-curing agent, a silane coupling agent, and an inorganic filler as an essential ingredient, and the (meth)acrylate ester contains from 5 to 10% by weight of the (meth)acrylic ester having a plurality of (meth)acrylic acid residues in one molecule in the sealing material, and from 2 to 10% by weight of the (meth)acrylate ester having one (meth)acrylic acid residue in one molecule in the sealing material.

[Claim 2]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to claim 1, wherein the epoxy(meth)acrylate is a bisphenol A or novolac type epoxy(meth)acrylate and contained within a range from 40 to 70% by weight in the liquid crystal sealing material.

[Claim 3]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to Claim 1 or 2 wherein the photoinitiator is a photoinitiator selected from the group consisting of acetophenone type photoinitiators, benzoin type photoinitiators, and benzophenone type photoinitiators, and contained within a range from 3 to 5% by weight in the liquid

crystal sealing material.

[Claim 4]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to any one of claims 1 to 3, wherein the heat-curing agent is a heat-curing agent selected from the group consisting of hydrazides, aromatic amines, acid anhydrides and imidazoles and is contained within a range from 2 to 5% by weight in the liquid crystal sealing material.

[Claim 5]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to any one of claims 1 to 4, wherein the heat-curing agent is a solid particulate heat-curing agent with an average grain size of 3 μm or less.

[Claim 6]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to any one of claims 1 to 5, the silane coupling agent is a silane coupling agent selected from the group consisting of glycidyl ethoxy silane and glycidyl methoxy silane, and contained within a range from 2 to 7% by weight in the liquid crystal sealing material.

[Claim 7]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to any one of claims 1 to 6, wherein the inorganic filler is an inorganic filler of an average grain size of 1.5 μm or less selected from the group consisting of hydrous magnesium silicate, calcium carbonate,

aluminum oxide, and silica and contained within a range from 8 to 20% by weight in the liquid crystal sealing material.

[Claim 8]

A liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to any one of claims 1 to 7, wherein the liquid crystal display panel is manufactured by steps including a step of dropping and injecting liquid crystals between a step of forming the liquid crystal sealing material and a step of bonding two electrode-attached substrates.

[Claim 9]

A liquid crystal display device having a liquid crystal display panel in which liquid crystals are sealed by the liquid crystal sealing material for use in the liquid crystal display panel as described in any one of claims 1 to 7.

[Claim 10]

A liquid crystal display device according to claim 9, wherein the liquid crystal display panel is manufactured by steps including a step of dropping and injecting liquid crystals between a step of forming the sealing material and a step of bonding two electrode-attached substrates.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Use]

The present invention concerns a liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel of a liquid crystal display device usable as a display device for various

electronic equipments, as well as a liquid crystal display device having a liquid crystal display panel sealed by the liquid crystal sealing material.

[0002]

[Prior Art]

For a liquid crystal display device having a liquid crystal display panel in which liquid crystals are sealed in a gap between two substrates having transparent electrodes and applied with orientation treatment, a heat setting one-component type epoxy resin ("STRUCTBOND XN-21-F", manufactured by Mitsui Toatsu Chemical Industry Co.) has been well known as a liquid crystal sealing material used for adhering two substrates and sealing liquid crystals (hereinafter simply referred to as a sealing material).

[0003]

The sealing material comprising a heat setting epoxy resin as an ingredient involves problems such that the viscosity of sealing material is lowered upon curing to cause lateral positional displacement between two substrates which are previously positioned and bonded to each other, that is, misalignment of the substrates, warp is caused to the substrates since the temperature necessary for curing is as high as about 150°C, or curing time is long, etc. to result in lowering of the yield, lowering of the operation efficiency, and lowering of the display quality of the liquid crystal display device.

[0004]

For solving such problems, there is a method of using a UV-curable sealing material or a sealing material comprising a combination of UV-curable ingredient and a thermosetting ingredient. At first, the UV-curable sealing material generally includes those containing (meth)acrylic acid type monomers having a curing mechanism by radical polymerization ["(meth)acrylic ---" means "acrylic ---" and/or "methacrylic ---", which is used in the same meaning also in the invention]. However, since the cure shrinkage during UV-curing is large in the radical polymerization, it results in a significant problem in the adhesion property and the moisture resistance of a liquid crystal panel. For preventing such cure shrinkage, it has also been proposed to use a modified urethane acrylate in JP-A Nos. 7-13173 and No. 7-13174.

[0005]

Then, for the sealing material of using the UV-curable ingredient and the thermosetting ingredient in combination, commercial products (for example, "WORLD LOCK X-8700", manufactured by Kyoritsu Chemical & Co., Ltd.) or JP-A No. 7-13175, etc. using the (meth)acrylic acid monomer for the UV-curable ingredient and using an epoxy resin for the thermosetting ingredient have been known.

[0006]

Further, in the liquid crystal panel manufactured by a dropping method of providing a step of dropping and injecting a liquid crystal between a step of forming a sealing material to an electrode-attached substrate applied with an

orientation treatment and a step of bonding opposed substrates by way of spacer means, since the uncured sealing material and liquid crystals are in contact with each other, it needs a sealing material capable of UV-ray curing that is polymerized by the radical polymerization mechanism. In a case of using a monomer or an oligomer that is polymerized by the cationic polymerization mechanism, since cationic type is used as the photoinitiator for the sealing material, it results in a problem of leaching ion ingredients into liquid crystals to cause orientation failure of the liquid crystals, increase of the current value, etc. In view of the above, a double sealing method of using a UV-curable sealing material that is polymerized by the radical polymerization mechanism on the side in contact with the liquid crystals and using an epoxy type sealing material at the periphery thereof is proposed in JP-A No. S62-89025.

[0007]

[Subject to be Solved by the Invention]

For the UV-curable sealing material described above, in a case of using a resin formed from (meth)acrylic acid type monomers having the curing mechanism by radical polymerization, since cure shrinkage during cure is large, it results in a problem such as poor adhesion property or moisture resistance of the liquid crystal panel. For solving such problems, there has been known, as proposed in JP-A Nos. 7-13173 and 7-13174, a method of preventing cure shrinkage by incorporation of urethane acrylate thereby improving

adhesion with the substrate and improving the adhesion property and the moisture resistance. However, urethane acrylate causes heat expansion and is poor in the heat resistant. Particularly, in the annealing step conducted for making the indication uniform in the plane of the liquid crystal display device, since the annealing is applied at a temperature higher than the nematic-isotropic phase transition temperature of the liquid crystal (usually 80°C to 120°C), expansion of the sealing material containing the urethane acrylate occurs to result in a problem that unevenness in the threshold voltage is caused depending on the gap height at the periphery of the liquid crystal panel seal portion of a liquid crystal display device having such a liquid crystal panel.

[0008]

Further, for the sealing material of using a UV-curable ingredient and a thermosetting ingredient in combination, since the UV-curable ingredient uses a resin polymerized from (meth)acrylic acid type monomers and the thermosetting ingredient uses the epoxy resin, the epoxy resin hinders the radical polymerization of the (meth)acrylate acid monomers upon UV-ray curing to require a large amount of UV-ray energy for obtaining sufficient polymerization. Further, since the thermosetting ingredient is the epoxy resin, it needs heat setting at high temperature for long time to result in a worry of lowering the yield due to the problems such as warping of glass substrates in view of the production.

[0009]

Further, in the dropping method described above, the double sealing method is adopted. However, in the double sealing method, twice or more seal width is required than usual and the area that can be used substantially as a display part of a liquid crystal panel is narrowed, and this provides a great limit with a view point of the product design for the liquid crystal panel. In a case of using the sealing material of a type using the UV-curable ingredient and the thermosetting ingredient together, since the epoxy resin as the thermosetting ingredient hinders the radical polymerization by UV-rays of the (meth)acrylic acid monomer, polymerization does not proceed sufficiently, so that unreacted epoxy resin leaches into the liquid crystals upon subsequent heat setting, to bring about failure in the orientation of liquid crystals.

[0010]

The invention intends to solve the problems in the sealing material described above by incorporating only the (meth)acrylic type monomer or oligomer that is polymerized by the radical polymerization mechanism to the sealing material of a type using the UV-curable ingredient and thermosetting ingredient in combination as the monomer or the oligomer ingredient thereof to be polymerized, and provide a liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel of a liquid crystal display device excellent in the adhesion property and the moisture resistance of the liquid

crystal panel, not hindered for the radical polymerization upon UV-ray curing, requiring no heat setting at high temperature for long time, free from drawbacks of causing orientation failure in liquid crystals and also usable for the dropping method, as well as a liquid crystal display device of improved display quality and reliability having a liquid crystal display panel sealed by the liquid crystal sealing material described above.

[0011]

[Means for the Solution of the Subject]

For solving the foregoing subject, a liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel according to the invention provides a liquid crystal sealing material containing a UV-curable ingredient and a thermosetting ingredient in which the ingredient contains epoxy(meth)acrylate, a (meth)acrylate ester, a photoinitiator, a heat-curing agent, a silane coupling agent, and an inorganic filler as an essential ingredient, and the (meth)acrylate ester contains from 5 to 10% by weight of the (meth)acrylic ester having a plurality of (meth)acrylic acid residues in one molecule, and from 2 to 10% by weight of the (meth)acrylate ester having one (meth)acrylic acid residue in one molecule in the sealing material.

[0012]

In the liquid crystal sealing material of the invention, it is preferred that the epoxy(meth)acrylate is bisphenol A or novolac type epoxy(meth)acrylate and the

epoxy(meth)acrylate is contained within a range from 40 to 70% by weight in the liquid crystal sealing material.

[0013]

Further, in the liquid crystal sealing material of the invention, it is preferred that the photoinitiator is a photoinitiator selected from the group consisting of acetophenone type photoinitiators, benzoin type photoinitiators, and benzophenone type photoinitiators, and the photoinitiator is contained within a range from 3 to 5% by weight in the liquid crystal sealing material.

[0014]

Further, in the liquid crystal sealing material of the invention, it is preferred that the heat-curing agent is a heat-curing agent selected from the group consisting of hydrazides, aromatic amines, acid anhydrides, and imidazoles and the heat-curing agent is contained within a range from 2 to 5% by weight in the liquid crystal sealing material.

[0015]

Further, in the liquid crystal sealing material of the invention, it is preferred that the heat-curing agent is a solid particulate heat-curing agent with an average grain size of 3 μm or less. Further, in the liquid crystal sealing material of the invention, it is preferred that the silane coupling agent is a silane coupling agent selected from the group consisting of glycidyl ethoxy silane and glycidyl methoxy silane, and the silane coupling agent is contained in a range from 2 to 7% by weight in the liquid crystal sealing

material.

[0016]

Further, in the liquid crystal sealing material of the invention, it is preferred that the inorganic filler is an inorganic filler of an average grain size of 1.5 μm or less selected from the group consisting of hydrous magnesium silicate, calcium carbonate, aluminum oxide, and silica, and the inorganic filler is contained within a range from 8 to 20% by weight in the liquid crystal sealing material.

[0017]

Further, the liquid crystal sealing material of the invention is extremely suitable as a liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal display panel manufactured by steps including a step of dropping and injecting liquid crystals between a step of forming the liquid crystal sealing material and a step of bonding two electrode-attached substrates.

[0018]

Further, the liquid crystal display device of the invention is a liquid crystal display device wherein liquid crystals are sealed by the liquid crystal sealing material for use in the liquid crystal display panel as described in any one of the foregoing.

[0019]

In the liquid crystal display device of the invention, the liquid crystal display panel is preferably a liquid crystal display panel manufactured by steps including a step

of dropping and injecting liquid crystals between the step of forming the sealing material and the step of bonding two electrode-attached substrates.

[0020]

[Function]

The liquid crystal sealing material according to the invention uses a combination of the epoxy(meth)acrylate, the (meth)acrylate ester and the photoinitiator that conduct radical polymerization by UV-rays as the UV-curable ingredient, and the heat-curing agent for crosslinking the resin ingredient formed through the radical polymerization by UV-ray irradiation for the UV-curable ingredient as the thermosetting ingredient. As described above, since the epoxy resin is not contained, it is not necessary to cure the epoxy resin by heating for long time and, since the viscosity of the sealing material is not lowered by heating, there is no worry of misaligned of the bonded substrates or the warp of the substrate, and the cure shrinkage can be suppressed. Further, there is no worry that the radical polymerization of the epoxy(meth)acrylate and the (meth)acrylate ester is hindered by the presence of the epoxy resin during UV-ray curing. Further, it is unlikely for unreacted epoxy resin to elute into the liquid crystals upon heat curing to cause orientation failure of the liquid crystals, and a sealing material capable of attaining a liquid crystal panel of excellent adhesion property and moisture resistance can be provided. Accordingly, the liquid crystal display device

having a liquid crystal panel in which the liquid crystals are sealed with the sealing material of the invention can provide a liquid crystal display device of good display quality and good reliability having a liquid crystal panel without orientation failure of the liquid crystals and increase of current value, and excellent in the adhesion property and the moisture resistance. As described above, since the sealing material used in the invention can prepare a liquid crystal panel of excellent adhesion property and moisture resistance while utilizing the curing mechanism by radical polymerization, a liquid crystal display device of high display quality and reliability can be provided.

[0021]

Further, since the sealing material of the invention has the curing mechanism by the radical polymerization, the reaction rate during UV-ray curing is high and, also in a case of adopting the dropping method including a step of dropping and injecting the liquid crystals between the step of forming the sealing material on one of two electrode-attached substrates applied with the orientation treatment and bonding the two substrates by way of other substrate and the spacer means, this does not give significant effects on the orientation state and the electric characteristic of the liquid crystals. Particularly, also in the heat setting of the sealing material conducted after UV-ray curing, the efficiency of the productivity is not deteriorated by properly selecting a heat-curing agent capable of polymerization at an

annealing temperature of the liquid crystal panel or lower. Accordingly, a liquid crystal display device of good display quality can be provided efficiently also in the dropping method.

[0022]

In the ingredient of the sealing material according to the invention, since the epoxy(meth)acrylate ingredient has relatively low heat expansion and polymerization proceeds rapidly therein, this is an effective ingredient for preventing leaching of the ingredient in the uncured sealing material into the liquid crystals by the contact of the sealing material and the liquid crystals that results in orientation failure of the liquid crystals or increase of the current value of the obtained liquid crystal display device also in a case of using a so-called dropping method of providing a step of dropping and injecting liquid crystals between the step of forming the sealing material to the electrode-attached substrate applied with the orientation treatment and a step of bonding the opposing substrates by way of and spacer means. The epoxy(meth)acrylate ingredient is usually available in the form of an oligomer and is used as an ingredient of the starting material of the invention in the form of the oligomer.

[0023]

The (meth)acrylate ester having plural (meth)acrylic acid residues in one molecule has a useful role of increasing the cure density, promoting heat setting to attain a seal of high temperature reliability. In a case where the ingredient

is less than 5% by weight in the sealing material, the crosslinking density becomes insufficient failing to obtain a liquid crystal display device of high heat reliability. Further, in a case where it exceeds 10% by weight, it is not preferred since cure shrinkage tends to be formed.

[0024]

Further, the (meth)acrylate ester having one (meth)acrylic acid residue in one molecule is useful as an ingredient with relatively less cure shrinkage and suppressing cure shrinkage and has a role of a solvent such as for the epoxy(meth)acrylate ingredient in the stage of the monomer before polymerization and, accordingly, can play a role capable of controlling to an appropriate viscosity upon coating the sealing material by printing or the like on the substrate as a viscosity controller. In a case where the ingredient is less than 2% by weight in the sealing material, cure shrinkage of the sealing material tends to be caused. On the other hand, in a case where it is more than 10% by weight, the crosslinking density is lowered to deteriorate the heat reliability of the obtained liquid crystal display device, as well as the uncured ingredient leaches into the liquid crystals due to the excessive amount to result in a problem such as orientation failure of the liquid crystals.

[0025]

The photoinitiator has a role of a radical source necessary for UV-ray polymerization of various (meth)acrylic monomers or oligomers. The heat-curing agent mainly

contributes to the heat crosslinking and heat setting of the polymer ingredient formed by the UV-ray polymerization and has a role of attaining the improvement in the adhesion property and the improvement in the heat reliability.

[0026]

Further, the silane coupling agent is an effective ingredient of further improving the moisture resistance, and the inorganic filler is an ingredient contributing to the adhesion property such as improvement of the peeling strength and also serves to the control of the viscosity of the sealing material.

[0027]

Since the sealing material of the invention uses the ingredients as described above, it is excellent in the adhesion property and the moisture resistance and has high display quality and reliability while it utilizes the curing mechanism by radical polymerization. Then, referring further to preferred embodiments of the invention, it is preferred that the epoxy(meth)acrylate is a bisphenol A or novolac type epoxy(meth)acrylate and contained within a range from 40 to 70% by weight in the liquid crystal sealing material. The bisphenol A type or novolac type epoxy(meth)acrylate is preferred having a viscosity which can be controlled to an appropriate range of viscosity upon coating the sealing agent by printing, causing less heat expansion compared with the modified urethane acrylate or the like. Further, it is preferred to define the ratio of use within a range from 40

to 70% by weight since this can avoid a problem of cure shrinkage or orientation failure of the liquid crystals caused by the increase of the ratio of other monomer ingredients, or a problem that the viscosity is excessively high or excessively low in a case of coating the sealing material by printing or the like.

[0028]

Further, it is preferred that the photoinitiator is the photoinitiator selected from the group consisting of the acetophenone type photoinitiators, benzoin type photoinitiators, and benzophenone type photoinitiators, since polymerization tends to proceed easily at a wavelength of a usual UV-lamps and there is no worry that the polymerization proceeds during preparation of the sealing material since such photoinitiators have long pot life. In a case where the blending ratio of the photoinitiator is excessively low, since the UV-ray curing does not proceed sufficiently, uncured ingredients leach into the liquid crystals to possibly cause a problem such as orientation failure of the liquid crystals. In a case where it is excessively high, radicals etc. formed from the excess photoinitiator etc. leach into the liquid crystals to give undesired effects on the current value of the obtained liquid crystal display device, etc. Accordingly, the photoinitiator preferably is contained within a range from 3 to 5% by weight in the liquid crystal sealing material.

[0029]

Further, the heat-curing agent is preferably a heat-curing agent selected from the group consisting of hydrazides, aromatic amines, acid anhydrides and imidazoles since such heat-curing agents have a curing temperature lower than the decomposition point of usual liquid crystals tending to cause less thermal degradation to the liquid crystals. Further, since such heat-curing agents have a long pot life, usually, a pot life of 8 hours or more, they are preferred in that the heat-curing agent is not decomposed during preparation of the sealing material.

[0030]

Further, it is preferred to define the heat-curing agent as a solid particulate heat-curing agent with an average grain size of 3 μm or less since those of the solid particulate shape have a long pot life. Further, the average particle size is preferably defined to 3 μm or less, since the average particle size is smaller than the gap of the two substrates of the liquid crystal panel adjusted by a spacer or the like and gives less undesired effects on the gap of the two the substrates of the liquid crystal panel. While there is no particular restriction on the lower limit of the average grain size of the heat-curing agent, it is usually about 1 μm .

[0031]

Further, the silane coupling agent is preferably defined as the silane coupling agent selected from the group consisting of glycidyl ethoxy silane and glycidyl methoxy silane since it has high improving effect for the moisture

resistance. Further, in a case where the blending ratio of the silane coupling agent is excessively small, it scarcely contributes to the further improvement of moisture resistance of the liquid crystal panel. In a case where it is excessive, it may intrude into the liquid crystals to possibly cause orientation failure. In a case where the agent is contained in the liquid crystal sealing material within a range from 2 to 7% by weight, it is preferred since such problems need not be considered at all.

[0032]

Further, the inorganic filler is preferably defined as an inorganic filler selected from the group consisting of hydrous magnesium silicate, calcium carbonate, aluminum oxide, and silica in view of the reason that those of an average grain size of 1.5 μm or less are relatively available easily, the effect of improving the adhesion property is greater, and viscosity of the sealing material can be controlled easily in a case of coating the sealing material by printing. Further, the inorganic filler preferably has the average grain size of 1.5 μm or less since the dispersibility in the sealing material is favorable and, in addition, since the average grain size is smaller than the gap of two substrates of the liquid crystal panel to be controlled by the spacer, etc., it gives no undesired effects on the gap of the two substrates of the liquid crystal panel. While the lower limit of the average grain size of the inorganic filler is not particularly restricted, those of a small size usually of about 15 nm can

be used suitably. In a case where the blending ratio of the inorganic filler is excessively small, further improving effect for the adhesion property is not sufficient. In a case where it is excessive, since it is not appropriate in a case of forming the sealing material by coating on the substrate by printing or the like and it becomes difficult to keep a predetermined distance for the gap between the two substrates. It is preferably contained within a range from 8 to 20% by weight in the liquid crystal sealing material since it is not necessary at all to consider such problems.

[0033]

Further, by controlling the blending amount of the (meth)acrylate ester containing one or more (meth)acrylic acid residues in one molecule, and the blending amount of the inorganic filler within the range for the blending amount, a viscosity of the sealing material suitable to the printability and the adjustment for alignment after bonding can be obtained and the liquid crystal display device can be produced efficiently.

[0034]

In addition, by defining the grain size of the inorganic filler to 1.5 μm or less, since the thixotropy of the sealing material can be improved, there is no problems such as degradation of the orientation due to sagging of the sealing material and breakage of the sealing material after bonding the substrates in the dropping method, and a liquid crystal display device of good display quality can be provided.

[0035]

[Example]

In the liquid crystal display device of the invention, since the sealing material used is a type of using in combination the UV-curable ingredient and the thermosetting ingredient having the radical polymerization mechanism, those of high reliability and display quality can be obtained. For the liquid crystal display devices per se of the invention, since those of constitutions known so far can be adopted except for the composition of the sealing material, detailed descriptions therefor are to be omitted.

[0036]

Specific examples for each of the ingredients of the sealing material are to be described. As the epoxy(meth)acrylate, the bisphenol A or novolac type epoxy(meth)acrylate is preferred, and specific examples of the bisphenol A type epoxy(meth)acrylate include bisphenol A type glycidyl ether modified diacrylate, and specific examples of the novolac type epoxy(meth)acrylate include a novolac type glycidyl ether modified diacrylate. In the example, "SP-1563" as a bisphenol A type epoxy acrylate oligomer manufactured by Showa High Polymer Co., Ltd. was used.

[0037]

Among the (meth)acrylate esters, specific examples of the (meth)acrylate ester having plural (meth)acrylic acid residues in one molecule include pentaerythritol triacrylate and pentaerythritol tetraacrylate and, in the example,

pentaerythritol triacrylate, "Biscoat #300", manufactured by Osake Organic Chemical Industry Ltd. was used.

[0038]

Among the (meth)acrylate esters, specific examples of the (meth)acrylate esters having one (meth)acrylic acid residue in one molecule include tetrahydrofulfryl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, and ethoxydiethylene glycol acrylate and, in the example, ethoxydiethylene glycol acrylate, "EC-A", manufactured by Kyoei Kagaku Kogyo Co. was used.

[0039]

As the photoinitiator, the acetophenone type photoinitiator, the benzoin type photoinitiator, and the benzophenone type photoinitiator are preferred and specific examples of the acetophenone type photoinitiator include diethoxy acetophenone, 4-t-butyl-dicycloacetophenone, and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetone, and specific examples of the benzoin photoinitiator include benzoin, benzoin ethyl ether, and benzyl methyl ketal, and specific examples of the benzophenone type photoinitiator include benzophenon, 4-phenyl benzophenone, and hydroxy benzophenone and, in the example, 2,2-dimethoxy-2-phenylacetone, "Ilugacure 651", manufactured by Nippon Ciba Geigy Co. was used.

[0040]

As the heat-curing agent, hydrazide type, aromatic amine type, acid anhydride type, and imidazole type are preferred, and specific examples of the hydrazide type heat-curing agent

include 7,11-octadecadienedihydrazide and dihydrazide adipate, specific examples of the aromatic amine type heat-curing agent include diaminodiphenyl methane and methaphenylene diamine, specific examples of the acid anhydride type heat-curing agent include hexahydrophthalic acid anhydride, and tetrahydrophthalic acid anhydride and specific examples of the imidazole type heat-curing agent include 2-ethylmethyl imidazole, 2-methyl imidazole, 1-benzyl-2-methyl imidazole, etc. In the example, "UDH" manufactured by Ajinomoto Co. Inc., as the hydrazide type solid granular heat-curing agent (controlled to average grain size 3 μm by three rolls), or flaky "Epicure Z" manufactured by Yuka Shell Epoxy Co. as the modified aromatic amine was used.

[0041]

As the silane coupling agent, glycidyl ethoxysilane and glycidyl methoxysilane were used preferably and, in the example, γ -glycydoxy propyl trimethoxy silane, "KBM 403", manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. was used.

[0042]

As the inorganic filler, hydrous magnesium silicate, calcium carbonate, aluminum oxide, and silica were used preferably and, in the example, hydrous magnesium silicate, "Super talc SG-95" (average grain size: 1.4 μm), manufactured by Nippon Talc Co., Ltd. and silicon dioxide, "Aerosil R202", manufactured by Nippon Aerosil Co., Ltd. (average primary grain size: 15 nm) were adopted.

[0043]

For the curing condition, a usual high pressure mercury lamp was used for the UV-ray curing and the irradiation conditions are different depending on the kinds of lamps to be used, composition and the amount of the sealing material, and the distance from the lamps, etc. and they may be controlled properly in accordance with the conditions. While not particularly restricted, an irradiation condition, for example, about from 600 mJ to 5000 mJ is adopted in view of the energy amount. In the example, "HGQ-2000" manufactured by Nippon Denchi Co. as the high pressure mercury lamp was used and UV-rays at a wavelength of 420 nm or less was irradiated at illuminance of UV-rays of 20 mW/cm² for 2 min to the sealing material such that the irradiation energy was 4800 mJ. Also for the heat setting, conditions are different depending on the kinds of the heat-curing agent used, kinds of other materials, blending ratio, etc. and are not particularly restricted. For example, a condition about at 100 to 150°C for one hour or more is usually adopted and, in the example, irradiation was conducted at 120°C for 12 hours, which was equal with the annealing condition of the liquid crystal panel.

[0044]

While the invention is to be described further with reference to specific examples and comparative examples, the invention is not restricted only to those described in the examples.

(Examples 1 to 3, Comparative Examples 1 to 3)

An example and a comparative example of liquid crystal display devices using sealing materials according to the invention and comparative examples are to be described. Fig. 1 is a schematic cross sectional view of a liquid crystal panel used for evaluation in this case. A glass substrate 1a is provided at the inner surface thereof with a transparent electrode 2a formed of ITO (oxide indium and tin) and an oriented polyimide orientation film 3a further inner surface thereof, and a glass substrate 1b is provided at the inner surface thereof with a transparent electrode 2b formed of ITO (oxide indium and tin) and an oriented polyimide orientation film 3b further inner surface thereof. For the two electrode-attached glass substrates 1a and 1b applied with the orientation treatment, a cell gap is controlled by a resin bead spacer material 4 (particle size 7.4 μm) arranged at a predetermined density by scattering, the two electrode-attached substrates are bonded by a sealing material 6 and liquid crystals 5 are sealed therein. The sealing material 6 is disposed in a region outside to the region where polyimide orientation films 3a, 3b are disposed for controlling orientation so as not to overlap the region disposed with the polyimide orientation films 3a, 3b. In Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 to 3, liquid crystal panels are assembled previously and the liquid crystals 5 are injected subsequently.

[0045]

Table 1 below shows each of the ingredients and the blending amount thereof of the sealing materials, the adhesion property at the initial state and 8 hours after a pressure cooker test at 120°C, 120%, 2 atm (hereinafter simply referred to as PCT), the orientation state and the change of current value of the liquid crystals of liquid crystal display devices 1000 hours after a high temperature test at 120°C, and the orientation state of the liquid crystals and the change of the current value of the liquid crystal display devices 1,000 hours after a moisture resistance test at 60°C 95% for Examples 1, 2, and 3 and Comparative Examples 1, 2, and 3.

[0046]

[Table 1]

		Example			Comparative Example		
		1	2	3	1	2	3
"SP-1563"		65	60	65	50	70	65
"Biscoat #300"		5	10	5	5	5	7
"EC-A"		5	5	5	20		7
"KBM403"		3	3	3	3	3	3
"Ilugacure 651"		5	5	5	5	5	5
"Epicure Z"		4	4		4	4	
"UDH"				4			
"Super talc SG-95"		10	10	10	10	10	10
"Aerosil R202"		3	3	3	3	3	3
Adhesion property	Initial	⊙	⊙	⊙	⊙	X	Δ
	PCT: 8 hrs	⊙	⊙	⊙	⊙	X	X
Current value	120°C, 1000 hrs.	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙	○
	60°C, 95%, 1000hrs.	⊙	⊙	⊙	X	⊙	X
Orientation state	120°C, 1000 hrs.	⊙	⊙	⊙	X	⊙	⊙
	60°C, 95%, 1000 hrs.	⊙	⊙	⊙	X	⊙	⊙

⊙: good

○: no problem in use

Δ: problem may be present in future use

X: not usable

[0047]

The evaluation criterion concerns the evaluation whether they are usable or not in usual circumstances where

OA equipments such as personal computers or word processors are used and "The problem may be present in future use" for symbol Δ means that there may be a problem in use under severer conditions, that is, under circumstantial conditions assuming application uses expected to be developed in near future such as the use for automobile mounting or outdoor use.

[0048]

Examples 1 and 2 are different in that the blending amount of "Biscoat #300" as a sort of the (meth)acrylate ester having plural (meth)acrylic acid residues in one molecule are 5% by weight and 10% by weight respectively, and Examples 1 and 3 are different in that the heat-curing agents are modified aromatic amine type "Epicure Z" and hydrazide type "UDH" respectively and are identical for other ingredients and the blending amount for each of the ingredients. In Comparative Example 1, "EC-A" as a sort of the (meth)acrylate ester having one (meth)acrylic acid residue in one molecule is blended excessively as 20% by weight of the blending amount. In Comparative Example 2, "EC-A" is removed and, in Comparative Example 3, the heat-curing agent is removed.

[0049]

In Comparative Example 1, the orientation state of the liquid crystals after leaving at a high temperature is deteriorated. In addition, the current value increases both in the moisture resistance test and the high temperature test, and the display quality of the liquid crystal display device is deteriorated.

[0050]

Then, in Comparative Examples 2 and 3, there are no problems for the panel characteristics after the high temperature test and the moisture resistance test. However, in Comparative Example 2, the adhesion property at the initial stage is poor and, in Comparative Example 3, the adhesion property after PCT is poor compared with others.

[0051]

From the foregoings, it is recognized that Examples 1, 2, and 3 can provide liquid crystal display devices with no problem for the adhesion property, and the reliability for high temperature moisture resistance, having good display quality and good reliability, and it can be recognized that they are good sealing material.

[0052]

(Examples 4 to 6, Comparative Examples 4 to 6)

Then, description is to be made to an example of liquid crystal display devices according to the present invention, in a case of manufacturing a liquid crystal display device by a so-called dropping method of including a step of dropping and injecting liquid crystals between a step of forming a sealing material to one of two electrode-attached substrates applied with an orientation treatment and bonding the two substrates by way of (the other substrate) and the spacer means.

[0053]

At first, the dropping method is described with

reference to Fig. 2 and Fig. 3. Fig. 2 is a schematic perspective view for the step of dropping liquid crystals in a case of manufacturing a liquid crystal panel for use in a liquid crystal display device by the dropping method adopted in this example, and Fig. 3 is an end face view of a schematic cross section for a step of bonding a substrate to which liquid crystals are dropped and an opposed substrate in which a spacer material is disposed.

[0054]

In Fig. 2, a sealing material 11 is formed in a optional patterned shape by using screen printing or the like to a portion of the inner surface of an electrode-attached substrate 10b applied with an orientation treatment (identical with the substrate 1b explained for Fig. 1), and liquid crystals 12 are dropped and arranged for the range surrounded with the sealing material by using a liquid discharge device 13 such as a dispenser. Then, as shown in Fig. 3, resin bead spacer material 14 (grain size: 7.4 μm) is arranged and secured at a uniform in-plane density by scattering to the inner surface of the electrode-attached substrate 10a applied with orientation treatment (identical with substrate 1a explained for Fig. 1) which is opposed to the substrate 10b in which the liquid crystals are disposed. Then, the substrates 10a and 10b are bonded to each other under a reduced pressure in a vacuum chamber 15 adjusted to a reduced pressure of 0.4 to 1 Torr, and the substrates are subsequently pressed by atmospheric pressure to control the gap.

[0055]

Table 2 shows each of the ingredients and the blending amount thereof in Examples 4 to 6 and Comparative Examples 4 to 6, the orientation state upon sealing, change of the current value and the orientation state of liquid crystals after a high temperature test at 120°C for 1,000 hours, and the change of the current value and the orientation state of liquid crystals after 1000 hours moisture resistance test at 60°C, 95%.

[0056]

[Table 2]

		Example			Comparative Example		
		4	5	6	4	5	6
"SP-1563"		68	60	68	62	58	55
"Biscoat #300"		5	5	5	8	15	5
"EC-A"		2	10	2	9	2	9
"Epicoat 802"							10
"KBM403"		3	3	3	3	3	3
"Ilugacure 651"		5	5	5	5	5	5
"Epicure Z"		4	4			4	
"UDH"				4			
"Super talc SG-95"		10	10	10	10	10	10
"Aerosil R202"		3	3	3	3	3	3
Orientation state at seal margin		⊙	⊙	⊙	○	X	X
Current value	120°C, 1000 hrs.	⊙	⊙	⊙	○	⊙	○
	60°C, 95%, 1000hrs.	⊙	⊙	⊙	X	⊙	X
Orientation state	120°C, 1000 hrs.	⊙	⊙	⊙	○	○	○
	60°C, 95%, 1000 hrs.	⊙	⊙	⊙	X	⊙	X

⊙: good

○: no problem in use

Δ: problem may be present in future use

X: not usable

[0057]

In this case, Examples 4 and 5 are different in that the blending amount of "EC-A" as a sort of the (meth)acrylate ester having one (meth)acrylic acid residue in one molecule are 2% by weight and 10% by weight respectively, and Examples 4 and 6 are different in that the heat-curing agents are modified

aromatic amine type "Epicure Z" and hydrazide type "UDH" respectively and are identical for the blending amount of each of the ingredients. In Comparative Example 4, "Epicure Z" as the heat-curing agent is not blended. In Comparative Example 5, "Biscoat #300" as a sort of the (meth)acrylate ester having plural (meth)acrylic acid residues in one molecule is blended excessively as 15% by weight. In Comparative Example 6, "Epicoat 802" manufactured by Yuka Shell Epoxy Co. is blended as the epoxy resin, and the heat-curing agent is blended by the epoxy equivalent amount thereof.

[0058]

In view of the result, in Comparative Examples 5 and 6, since the not yet cured ingredients tend to leach easily into the liquid crystals and the region of poor orientation of the liquid crystals at the margin of the seal is wide, it erodes the display area. Further, in Comparative Examples 4 and 6, increase of the current value after the moisture resistance test is observed to show a result of poor reliability. This is considered to be attributable, for example, to that uncured ingredients are leached by the water content or liquid crystals at high temperature since the ingredients having no concerns with polymerization upon UV-ray curing such as epoxy resin are contained in a great amount and that the crosslinking density is lowered since the heat-curing agent is not present and, as a result, the moisture permeability increases to lower the moisture resistance.

[0059]

On the contrary, in Examples 4 to 6, the orientation state at the margin of the seal is also satisfactory and there is no problem also for the reliability for high temperature and moisture resistance. Accordingly, by the use of the sealing material according to the invention, a liquid crystal display device of the invention having high reliability and good display quality also in view of the dropping method can be provided.

[0060]

[Effect of the Invention]

The sealing material of the invention is a sealing material using the ingredient having the radical polymerization mechanism and can provide a liquid crystal sealing material for use in a liquid crystal panel with less cure shrinkage and heat expansion, not hindered for the radical polymerization upon UV-ray curing, with less leaching of uncured ingredients into liquid crystals, and excellent in the adhesion property and the moisture resistance. Further, it can provide a liquid crystal display device of good display quality and high reliability having the liquid crystal display panel sealed by the liquid crystal sealing material described above.

[0061]

Further, since the polymerization proceeds by the radical polymerization mechanism in the sealing material, it is free from problems for the use of the dropping method, in view of misalignment of substrates, and sagging or

disconnection of seal in the sealing material by the combined use of the UV-ray curing and, accordingly, it is possible to improve the productivity and improve the yield when applied to the liquid crystal display device.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] is a schematic cross sectional view of a liquid crystal panel for use in a liquid crystal display device as an example of the invention;

[Fig. 2] is a schematic perspective view for a step of dropping liquid crystals in a case of manufacturing a liquid crystal panel for use in a liquid crystal display device by a dropping method;

[Fig. 3] is an end face view of a schematic cross section for a step of bonding a substrate to which liquid crystals are dropped and an opposed substrate in which a spacer material is disposed in a case of manufacturing a liquid crystal panel for use in a liquid crystal display device by a dropping method.

[Description for References]

1a, 1b	substrate
2a, 2b	transparent electrode
3a, 3b	polyimide orientation film
4	resin bead spacer material
5	liquid crystal
6	sealing material
10a, 10b	electrode-attached substrate applied with

orientation treatment

- 11 sealing material
- 12 liquid crystal
- 13 liquid dispensing device
- 14 resin bead spacer material
- 15 vacuum vessel

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-5759

(43) 公開日 平成9年(1997)1月10日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 5		G 0 2 F 1/1339	5 0 5
C 0 9 J 4/00 ^b	J B L		C 0 9 J 4/00	J B L
G 0 2 F 1/13	1 0 1		G 0 2 F 1/13	1 0 1

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-156200

(22) 出願日 平成7年(1995)6月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山田 聡

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 松川 秀樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

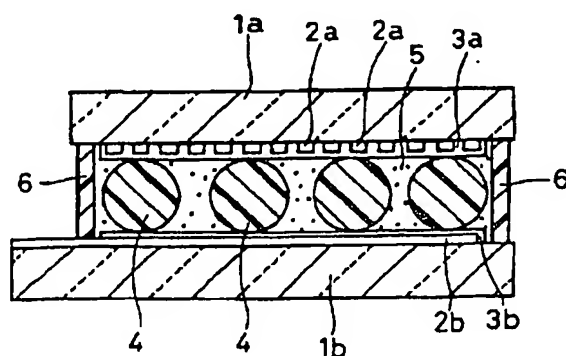
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶シール材及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【目的】 硬化収縮、熱膨張が小さく、紫外線硬化時にラジカル重合が阻害されず、接着性、耐湿性に優れた液晶パネル用の液晶シール材ならびにこれを用いた表示品位良好で環境に対する信頼性の高い液晶表示装置を提供する。

【構成】 電極 (2a、2b)、配向膜 (3a、3b) 付きの2枚の基板 (1a、1b) の間隙に液晶5をシール材6で封止した液晶表示装置に関し、2枚の基板を接着し、液晶を封止するシール材として、ビスフェノールA型エポキシアクリレートオリゴマー68重量%、ペンタエリスリトール5重量%、エトキシジエチレングリコールアクリレート5重量%、光開始剤2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトン5重量%、変性芳香族アミン系熱硬化剤4重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン3重量%、含水珪酸マグネシウム10重量%及び二酸化珪素3重量%からなるシール材を用い紫外線照射、熱硬化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線硬化成分と熱硬化成分とを含有する液晶シール材であって、その成分がエポキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸エステル、光開始剤、熱硬化剤、シランカップリング剤、無機充填材を必須成分として含有し、前記（メタ）アクリル酸エステルとして、1分子中に複数の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルがシール材中に5～10重量%ならびに1分子中に1個の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルがシール材中に2～10重量%含有してなる液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項2】 エポキシ（メタ）アクリレートが、ビスフェノールA型、もしくはノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートであって、液晶シール材中に40～70重量%の範囲で含有されてなる請求項1記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項3】 光開始剤が、アセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤からなる群から選ばれた光開始剤であって、液晶シール材中に3～5重量%の範囲で含有されてなる請求項1または2のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項4】 熱硬化剤が、ヒドラジド、芳香族アミン、酸無水物、イミダゾールからなる群から選ばれた熱硬化剤であって、液晶シール材中に2～5重量%の範囲で含有されてなる請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項5】 熱硬化剤が、平均粒子径が3μm以下の固形粒子状の熱硬化剤である請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項6】 シランカップリング剤が、グリシジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランからなる群から選ばれたシランカップリング剤であって、液晶シール材中に2～7重量%の範囲で含有されてなる請求項1～5のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項7】 無機充填材が、含水硅酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカからなる群から選ばれた平均粒径が1.5μm以下の無機充填材であって、液晶シール材中に8～20重量%の範囲で含有されてなる請求項1～6のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項8】 液晶表示パネルが、液晶シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネルである請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項9】 請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材により液晶がシールされた液

晶表示パネルを有してなる液晶表示装置。

【請求項10】 液晶表示パネルが、シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネルである請求項9に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多くの電子機器の表示装置として用いることのできる液晶表示装置の液晶表示パネル用の液晶シール材、ならびにこの液晶シール材によりシールされた液晶表示パネルを有してなる液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 2枚の配向処理を施した透明電極付き基板の間隙に液晶を封止してなる液晶表示パネルを有する液晶表示装置に関して、前記2枚の基板を接着し、液晶を封止する目的で使用されている液晶シール材（以下、単にシール材と略称する）には、熱硬化型の1液タイプのエポキシ樹脂（三井東圧化学工業株式会社製“ストラクトボンドXN-21-F”）がよく知られている。

【0003】 この熱硬化型のエポキシ樹脂を成分とするシール材は、硬化時にシール材の粘度が低下し、予め位置合わせして貼合わせた2枚の基板間に横方向の位置ずれ、すなわち基板のアライメントずれが生じたり、硬化に必要な温度が約150℃と高いため基板にソリが生じたり、硬化時間が長い等の問題があり、歩留まりの低下や、作業効率の低下、液晶表示装置の表示品位の低下を引き起こしていた。

【0004】 こうした問題を解決するために、紫外線硬化型、あるいは、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型シール材を使用する方法がある。まず、紫外線硬化型のシール材としては、硬化機構がラジカル重合である

（メタ）アクリル酸系モノマーを含むものが一般的である。【ここで“（メタ）アクリル……”とは“アクリル……”及び/または“メタアクリル……”を意味するものであり、本発明においても同様の意味で使用される。】。しかし、ラジカル重合では、紫外線硬化時の硬化収縮が大きいため、接着性、液晶パネルの耐湿性に大きな問題がある。こうした硬化収縮を防止するために特開平7-13173号や特開平7-13174号公報には変性ウレタンアクリレートを使用することも提案されている。

【0005】 次に、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型のシール材に関しては、紫外線硬化成分に（メタ）アクリル酸系モノマーを、また、熱硬化成分にエポキシ樹脂を使用している市販品（例えば、協立化学産業株式会社製“ワールドロックX-8700”）あるいは特開平7-13175号等が知られている。

【0006】 さらに、配向処理を施した電極付き基板にシール材を形成する工程と、対向する基板とをスペーサ

手段を介して貼合わせる工程との間で液晶を滴下注入する工程を設ける滴下工法で製造される液晶パネルにおいては、未硬化のシール材と液晶が接するため、ラジカル重合機構で重合する紫外線硬化が可能なシール材が必要となる。ここでもしカチオン重合機構で重合するモノマーやオリゴマーを使用する場合には、シール材に光開始剤としてカチオン系のものを使用するため、液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の配向不良、電流値の増加等の問題が発生する。そこで、液晶と接する側にラジカル重合機構で重合する紫外線硬化型シール材、その周囲にエポキシ系のシール材を使用する二重シール方式の特開昭62-89025号により提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記、紫外線硬化型のシール材に関して、ラジカル重合の硬化機構を有する(メタ)アクリル酸系モノマーから形成される樹脂を使用した場合、硬化時の硬化収縮が大きいために接着性、液晶パネルの耐湿性の不良といった課題が発生する。こうした課題を解決するために特開平7-13173号や特開平7-13174号で提案されているように、ウレタンアクリレートを含むことにより硬化収縮を防止し、基板との密着性を改善し、接着性、耐湿性の向上を図る方法がある。しかしウレタンアクリレートは、熱膨張が起こり耐熱性に弱い。とくに、液晶表示装置の表示の面内均一化をはかるために行われているアニール工程では、アニール温度を液晶のネマチックーアイソトロピック相転移温度(通常80℃から120℃)以上で行うために、ウレタンアクリレートを含むシール材の膨張が発生し、かかる液晶パネルを備えた液晶表示装置の液晶パネルシール部分周辺でギャップ高による閾値電圧むらが発生するといった課題が生じる。

【0008】また、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型シール材に関しては、その紫外線硬化成分に(メタ)アクリル酸系モノマーから重合される樹脂、熱硬化成分にエポキシ樹脂を使用していることから、紫外線硬化時にエポキシ樹脂が(メタ)アクリル酸系モノマーのラジカル重合を阻害し、十分な重合を得るのに、大きな紫外線エネルギーが必要となる。また、熱硬化成分がエポキシ樹脂であることから、高温で長時間の熱硬化が必要となり、生産上ガラス基板のそり等の問題から歩留まりが低下する危険性がある。

【0009】さらに、上記の滴下工法では、二重シール方式を採用しているが、この二重シール方式では、シール幅が通常の2倍必要となり、それだけ液晶パネルの表示部として実質的に使用できる面積が狭くなり、液晶パネルの製品設計上大きな制約を与えることとなる。ここで前記紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型シール材を使用する場合、熱硬化成分であるエポキシ樹脂が(メタ)アクリル酸系モノマーの紫外線によるラジカル重合を阻害するために、十分な重合の進行が達成されないこ

とから、その後の熱硬化時に未反応のエポキシ樹脂が液晶中に溶出し、液晶の配向不良を引き起こすこととなる。

【0010】本発明は、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型のシール材が、その重合されるモノマーないしオリゴマー成分としてラジカル重合機構で重合する(メタ)アクリル酸系モノマーないしオリゴマーだけを含有させることにより、シール材のこれらの問題点を解決し、接着性、液晶パネルの耐湿性に優れ、紫外線硬化時にラジカル重合が阻害されず、高温で長時間の熱硬化が必要でなく、液晶の配向不良を引き起こす欠点がなく、なおかつ滴下工法にも使用できる液晶表示装置の液晶表示パネル用の液晶シール材、ならびにこの液晶シール材によりシールされた液晶表示パネルを有してなる表示品位、信頼性の向上した液晶表示装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の液晶表示パネル用の液晶シール材は、紫外線硬化成分と熱硬化成分とを含有する液晶シール材であって、その成分がエポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステル、光開始剤、熱硬化剤、シランカップリング剤、無機充填材を必須成分として含有し、前記(メタ)アクリル酸エステルとして、1分子中に複数の(メタ)アクリル酸残基を有する(メタ)アクリル酸エステルがシール材中に5~10重量%ならびに1分子中に1個の(メタ)アクリル酸残基を有する(メタ)アクリル酸エステルがシール材中に2~10重量%含有してなる構成を有する。

【0012】前記本発明の液晶シール材においては、エポキシ(メタ)アクリレートが、ビスフェノールA型、もしくはノボラック型のエポキシ(メタ)アクリレートであって、エポキシ(メタ)アクリレートが液晶シール材中に40~70重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0013】また、前記本発明の液晶シール材においては、光開始剤が、アセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤からなる群から選ばれた光開始剤であって、光開始剤が液晶シール材中に3~5重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0014】また、前記本発明の液晶シール材においては、熱硬化剤が、ヒドラジド、芳香族アミン、酸無水物、イミダゾールからなる群から選ばれた熱硬化剤であって、熱硬化剤が液晶シール材中に2~5重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0015】また、前記本発明の液晶シール材においては、熱硬化剤が、平均粒子径が3μm以下の固形粒子状の熱硬化剤である事が好ましい。また、前記本発明の液晶シール材においては、シランカップリング剤が、グリ

5

シジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランからなる群から選ばれたシランカップリング剤であって、シランカップリング剤が液晶シール材中に2〜7重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0016】また、前記本発明の液晶シール材においては、無機充填材が、含水硅酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカからなる群から選ばれた平均粒径が1.5 μm 以下の無機充填材であって、無機充填材が液晶シール材中に8〜20重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0017】また、前記本発明の液晶シール材においては、液晶表示パネルが、液晶シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネル用の液晶シール材として極めて好適である。

【0018】また、本発明の液晶表示装置は、上記のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材により液晶がシールされた液晶表示パネルを有してなる液晶表示装置である。

【0019】前記本発明の液晶表示装置に於いては、液晶表示パネルが、シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネルである事が好ましい。

【0020】

【作用】本発明による液晶シール材は、紫外線硬化成分として紫外線でラジカル重合するエポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステル、光開始剤の組み合わせを使用し、熱硬化成分として、紫外線硬化成分の紫外線照射によるラジカル重合で生成する樹脂成分を架橋するための熱硬化剤を使用している。このようにエポキシ樹脂を含有していないので、長時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させる必要がなく、加熱によってシール材の粘度が低下する事がないので、貼合わせた基板のアライメントずれが生じたり、基板の反りが生じる恐れがなく、硬化収縮も少なく抑えられ、また、紫外線硬化時にエポキシ樹脂の存在により、エポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステルのラジカル重合が阻害される恐れがない。また、熱硬化時に未反応のエポキシ樹脂が液晶中に溶出し、液晶の配向不良を引き起こす恐れもなく、接着性、耐湿性に優れた液晶パネルが実現可能なシール材を提供できる。従って本発明のシール材で液晶をシールされた液晶パネルを備えた液晶表示装置は、液晶の配向不良や電流値の増加がなく、接着性、耐湿性に優れた液晶パネルを有する表示品位が良好で信頼性のよい液晶表示装置を提供することができる。この様に本発明で用いるシール材はラジカル重合の硬化機構でありながら、接着性、耐湿性に優れた液晶パネルを作成することができるので、表示品位、信頼性の高い液晶表示装置を提供することができる。

6

【0021】さらに、本発明のシール材は、硬化機構がラジカル重合機構であることから、紫外線硬化時の反応割合が高く、2枚の配向処理を施した電極付き基板の一方にシール材を形成し、残り他方の基板とスペーサー手段を介して前記2枚の基板を貼合わせる工程の間に液晶を滴下注入する工程を含む滴下工法を採用した場合でも、液晶の配向状態、及び電気特性に大きな影響を与える事がない。特に、紫外線硬化後に行うシール材の熱硬化でも液晶パネルのアニール温度以下で重合する熱硬化剤を適宜選択することにより、生産性の効率を落とすことはない。従って、滴下工法においても表示品位の良好な液晶表示装置を効率よく提供できる。

【0022】尚、本発明のシール材の成分に於いて、エポキシ(メタ)アクリレート成分は比較的熱膨張が少なく、重合が早く進むので、配向処理を施した電極付き基板にシール材を形成する工程と、対向する基板とをスペーサー手段を介して貼合わせる工程との間で液晶を滴下注入する工程を設けるいわゆる滴下工法に使用する場合にはシール材と液晶が接することにより未硬化のシール材中の成分が液晶中に溶けだして、液晶の配向不良や得られる液晶表示装置の電流値の増大を防止するのに有効な成分である。尚、エポキシ(メタ)アクリレート成分は通常オリゴマーの形で入手でき、オリゴマーの形で本発明の一成分原料として使用される。

【0023】(メタ)アクリル酸エステルとして、1分子中に複数の(メタ)アクリル酸残基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、硬化密度を高め、熱硬化を促進し、高温信頼性の高いシールを実現するのに有用な役割を果たしており、この成分がシール材中に5重量%より少ない場合には、架橋密度が不足し、熱信頼性の高い液晶表示装置を実現することができなくなる。また、10重量%を越える場合には、硬化収縮が生じやすく好ましくない。

【0024】また1分子中に1個の(メタ)アクリル酸残基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、硬化収縮が比較的少なく、硬化収縮を抑制する成分として有用であり、また、重合前のモノマーの段階でエポキシ(メタ)アクリレート成分などの溶剤的な役割を担い、従って粘度の調整剤としてシール材を印刷などによって基板に塗布する場合に適当な粘度に調整することができる役割を果たすことができる。この成分がシール材中に2重量%よりも少ない場合には、シール材の硬化収縮が生じやすくなり、一方、10重量%よりも多い場合には、架橋密度が低くなり、得られる液晶表示装置の熱信頼性が低下すると共に、量が多すぎることにより、未硬化成分が液晶中に溶けだし、液晶の配向不良などの問題を生じる。

【0025】光開始剤は、前記(メタ)アクリル系の各種モノマーないしオリゴマー成分を紫外線重合するのに必要なラジカル発生源の役割をする。熱硬化剤は、前記

紫外線重合で生成したポリマー成分の熱架橋、熱硬化に主として寄与し、接着性の向上、熱信頼性の向上を達成する役割を担う。

【0026】また、シランカップリング剤は、更に耐湿性を向上させるに有効な成分であり、無機充填材は、剥離強度の向上など、接着性に寄与すると共に、シール材の粘度の調整の役割も兼ねている成分である。

【0027】本発明のシール材は以上の様な成分を用いているので、ラジカル重合の硬化機構でありながら、接着性、耐湿性に優れ、表示品位、信頼性の高いものとなる。次に、更に本発明の好ましい態様について更に説明すると、エポキシ（メタ）アクリレートが、ビスフェノールA型、もしくは、ノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートであって、液晶シール材中に40～70重量%の範囲で含有されていることが好ましく、ビスフェノールA型、もしくはノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートは印刷でシール剤を塗布する場合に適当な粘度範囲に調整し得る粘度を有し、変性ウレタンアクリレートなどに比べて熱膨張などが生じにくく、好ましい。また、使用割合を40～70重量%の範囲とすることにより、他のモノマー成分の割合が多くなって生じる硬化収縮や液晶の配向不良などの問題や、シール材を印刷などで塗布する場合に粘度が高過ぎたり、低過ぎると言う問題もなく好ましい。

【0028】また、光開始剤がアセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤からなる群から選ばれた光開始剤の場合には、通常の紫外線ランプの波長で重合が進行しやすく、また、これらの光開始剤は、ポットライフが長いので、シール材調整中に重合が進行してしまう恐れがないので好ましい。光開始剤の配合割合は、余りに少な過ぎると、紫外線硬化が十分進行しないので、未硬化成分が液晶中に溶けだし、液晶の配向不良などの問題が生じる恐れがあり、余りに多すぎると、余分な光開始剤から発生したラジカルなどが液晶中に溶け出して、得られる液晶表示装置の電流値などに影響を及ぼすので、光開始剤は液晶シール材中に3～5重量%の範囲で含有されていることが好ましい。

【0029】また、熱硬化剤をヒドラジド、芳香族アミン、酸無水物、イミダゾールからなる群から選ばれた熱硬化剤とすることにより、これらの熱硬化剤は、硬化温度が通常液晶の分解点よりも低く、液晶を熱劣化させる恐れが少なく好ましい。また、これらの熱硬化剤は、ポットライフが長く、通常8時間以上のポットライフを有するので、シール材調整中に熱硬化剤が分解してしまう恐れがなく好ましい。

【0030】また、熱硬化剤を、平均粒子径が3 μ m以下の固形粒子状の熱硬化剤とすることにより、固形粒子状のものはポットライフが長く、好ましい。また、平均粒子径が3 μ m以下とすることにより、スプレーサーなど

で調整する液晶パネルの2枚の基板のギャップよりも平均粒子径が小さいので、液晶パネルの2枚の基板のギャップに、悪影響を及ぼす恐れがなく、好ましい。熱硬化剤の平均粒子径の下限は特に制限はないが通常1 μ m程度である。

【0031】また、シランカップリング剤を、グリシジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランからなる群から選ばれたシランカップリング剤とすることにより、これらは耐湿性の改良効果が大きく好ましい。また、これらのシランカップリング剤の配合割合が余りに少なすぎると、液晶パネルの更なる耐湿性の向上にほとんど寄与せず、余りに多すぎると液晶中に混入して配向不良などを生ずる恐れがあり、液晶シール材中に2～7重量%の範囲で含有されている場合には、このような問題は全く考慮しなくてよいので好ましい。

【0032】また、無機充填材が、含水硅酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカからなる群から選ばれた無機充填材とすることにより、これらは平均粒径が1.5 μ m以下のものが比較的容易に入手しやすいこと、接着性の向上効果がより大きいことと、シール材を印刷により塗布する場合に、シール材の粘度が調整しやすいことなどの理由から好ましい。また、平均粒径が1.5 μ m以下の無機充填材とすることによりシール材中への分散性が良好であり、また、スプレーなどで調整する液晶パネルの2枚の基板のギャップよりも平均粒子径が小さいので、液晶パネルの2枚の基板のギャップに悪影響を及ぼす恐れがなく、好ましい。無機充填材の平均粒子径の下限は特に制限はないが通常15nm程度の小さいものも好適に使用できる。無機充填材の配合割合は、余りに少な過ぎると、更なる接着性の改良効果が十分でなく、余りに多すぎる場合には、印刷などでシール材を基板に塗布形成する場合に、不適当になり、2枚の基板のギャップも所定の間隔に保ちにくくなるので、液晶シール材中に8～20重量%の範囲で含有されている場合には、このような問題は全く考慮しなくてよく、好ましい。

【0033】また、1分子中に1個以上の（メタ）アクリル酸残基を含む（メタ）アクリル酸エステルの配合量と、無機充填剤の配合量を上記配合量マージンの中で調節することにより、印刷性、及び貼合わせ後のアライメント調整に適したシール材の粘性が得られ、効率よく液晶表示装置の生産が行える。

【0034】しかも、無機充填剤の粒径を1.5 μ m以下とすることにより、シール材のチキソトロピー性の向上が図れることから、滴下工法においては、シール材のたれによる配向の劣化、基板貼合わせ後のシール材の破れ等の問題もなく表示品位の良好な液晶表示装置を提供できる。

【0035】

【実施例】本発明の液晶表示装置は、使用するシール材

がラジカル重合機構である、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型であることから、信頼性と表示品位の高いものがえられる。本発明の液晶表示装置自体は前記シール材の組成の点を除いては、従来公知の構成のものが採用できるので、詳細な説明は省略する。

【0036】シール材の各成分に関して具体例を説明する。エポキシ（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノールA型もしくはノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレートの具体例としては、例えばビスフェノールA型グリシジルエーテル変性ジアクリレートなどが挙げられ、ノボラック型エポキシ（メタ）アクリレートの具体例としては、例えばノボラック型グリシジルエーテル変性ジアクリレートなどが挙げられる。実施例においては、昭和高分子株式会社製のビスフェノールA型エポキシアクリレートオリゴマーである“SP-1563”を使用した。

【0037】（メタ）アクリル酸エステルのうち、1分子中に複数の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどが挙げられ、実施例においては、大阪有機化学工業株式会社製のペンタエリスリトールトリアクリレート“ビスコート#300”を用いた。

【0038】（メタ）アクリル酸エステルのうち、1分子中に1個の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、例えばテトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレートなどが挙げられ、実施例においては、共栄社化学株式会社製のエトキシジエチレングリコールアクリレート“EC-A”を使用した。

【0039】光開始剤としてはアセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤などが好ましく、アセトフェノン系光開始剤の具体例としては、例えばジエトキシアセトフェノン、4-ヒューブチルジシクロアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトンなどが挙げられ、ベンゾイン系光開始剤の具体例としては、例えばベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタールなどが挙げられ、ベンゾフェノン系光開始剤の具体例としては、例えばベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられ、実施例においては、日本チバガイギー株式会社製の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトン“イルガキュア651”を使用した。

【0040】熱硬化剤としてはヒドラジド系、芳香族アミン系、酸無水物系、イミダゾール系が好ましく、ヒドラジド系熱硬化剤の具体例としては、例えば7,11-オクタデカジエンジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジ

ドなどが挙げられ、芳香族アミン系熱硬化剤の具体例としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミンなどが挙げられ、酸無水物系熱硬化剤の具体例としては、例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられ、イミダゾール系熱硬化剤の具体例としては、例えば2-エチルメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどが挙げられ、実施例においては、ヒドラジド系の固形粒子熱硬化剤で味の素株式会社製の“UDH”（三本ロールで平均粒子径3μmに調整したもの）、もしくは変性芳香族アミンで鱗片状の油化シエルエポキシ株式会社製の“エビキュアZ”を使用した。

【0041】シランカップリング剤としては、グリシジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランが好ましく用いられ、実施例においては、信越化学工業株式会社製のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン“KBM403”を使用した。

【0042】無機充填剤としては、含水硅酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカなどが好ましく用いられ、実施例においては、日本タルク株式会社製の含水硅酸マグネシウム“スーパータルクSG-95”（平均粒子径1.4μm）と、日本アエロジル株式会社製の二酸化珪素“アエロジルR202”（平均一次粒子径15nm）を採用した。

【0043】硬化条件としては、紫外線硬化には通常高圧水銀ランプが用いられ、照射条件は用いるランプの種類やシール材の組成や量、ランプからの距離などによって異なり、これらの条件に応じて適宜調整すればよく、特に限定するものではないが、例えばエネルギー量で600mJ～5000mJ程度の照射条件が採用される。実施例においては高圧水銀ランプとして日本電池株式会社製の“HCQ-2000”を使用し、シール材への波長420nm以下の紫外線の照度が20mw/cm²で、2分間照射し、照射エネルギーが4800mJとなるようにした。熱硬化に関しても、用いた熱硬化剤の種類やその他の素材の種類、配合割合などによって異なり、特に限定するものではないが、例えば100～150℃で1時間以上程度の条件が通常採用され、実施例においては液晶パネルのアニール条件と同等の120℃で12時間行った。

【0044】以下、具体的実施例ならびに比較例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこの実施例に記載されたもののみに限定されるものではない。

（実施例1～3及び比較例1～3）本発明ならびに比較例によるシール材を用いた液晶表示装置の一実施例、比較例を説明する。図1は、今回評価に用いた液晶パネルの断面模式図である。ガラス基板1aには、その内側面にITO（インジウムとスズの酸化物）からなる透明電極2aが設けられ、更にその内側面に配向処理されたボ

リイミド配向膜3aが設けられており、ガラス基板1bには、その内側面にITO（インジウムとスズの酸化物）からなる透明電極2bが設けられ、更にその内側面に配向処理されたポリイミド配向膜3bが設けられ、かかる配向処理を施した2枚の電極付きガラス基板1a、1bを、散布により一定の密度で配置した樹脂ビーズスペーサー材4（粒子径7.4μm）によりセルギャップを制御し、シール材6により前記2枚の電極付き基板を接着し、なおかつ液晶5を封止するものである。なお配向を制御するためのポリイミド配向膜3a、3bの設けられている領域の外側の領域にシール材6を設け、ポリイミド配向膜3a、3bの設けられている領域とは重複しないようにしてある。尚、この実施例1〜3と比較*

*例1〜3は、先に液晶パネルを組み立て、後から液晶5を注入したものである。

【0045】以下、表1に実施例1、2、3と比較例1、2、3のシール材の各成分とその配合量、及び、初期と120℃、120%、2気圧のプレッシャークッカーテスト（以後PCTと略称する。）8時間後の接着性、120℃の高温試験での1000時間後の液晶表示装置の液晶の配向状態と電流値変化、60℃95%の耐湿試験1000時間後の液晶表示装置の液晶の配向状態と電流値変化を示した。

【0046】

【表1】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
"SP-1563"		65	60	65	50	70	65
"ビスコート#300"		5	10	5	5	5	7
"EC-A"		5	5	5	20		7
"KBM403"		3	3	3	3	3	3
"イルガキュア651"		5	5	5	5	5	5
"エビキュアZ"		4	4		4	4	
"UDH"				4			
"スーパータルクSG-95"		10	10	10	10	10	10
"アエロジルR202"		3	3	3	3	3	3
接着性	初期	◎	◎	◎	◎	×	△
	PCT8時間	◎	◎	◎	◎	×	×
電流値	120℃1000時間	◎	◎	◎	△	◎	○
	60℃95%1000時間	◎	◎	◎	×	◎	×
配向状態	120℃1000時間	◎	◎	◎	×	◎	◎
	60℃95%1000時間	◎	◎	◎	×	◎	◎

◎良好、○使用上問題無し、△将来の使用に際し問題あり、×使用不可

【0047】尚、評価基準は、通常のパソコンやワープロなどのOA機器が使用される環境で使用可能かどうかの評価であるが、△印の“将来の使用に際し問題あり”とは、よりシビアな環境、すなわち自動車などの車載用とか屋外での使用など近い将来開発される用途を想定した環境条件下での使用に際し問題ありと言う意味である。

【0048】実施例1と2は、1分子中に複数の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステル的一种である“ビスコート#300”の配合量がそれぞれ5重量%と10重量%と違い、実施例1と3は、熱硬化剤がそれぞれ変性芳香族アミン系の“エビキュアZ”とヒドラジド系の“UDH”と違い、その他成分と、各成分の配合量は同じでもある。比較例1は、1分子中に1個の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステル的一种である“EC-A”の配

合量が20重量%と過剰に配合したもの、比較例2は“EC-A”を除いたもの、比較例3は熱硬化剤を除いたものである。

【0049】ここで、比較例1は、高温放置後の液晶の配向状態が劣化し、しかも電流値に関しては、耐湿試験、高温試験ともに上昇しており液晶表示装置の表示品位が劣化している。

【0050】次に比較例2と3は、高温試験や耐湿試験後のパネル特性には問題ないが、比較例2に関しては初期の接着性が、比較例3に関してはPCT後の接着性が他に比べ弱い。

【0051】これらのことから、実施例1、2と3は、接着性、高温、耐湿中での信頼性に問題なく、表示品位が良好で信頼性のよい液晶表示装置を提供でき、良好なシール材である事が認められる。

【0052】（実施例4〜6と比較例4〜6）次に、2

枚の配向処理を施した電極付き基板の一方にシール材を形成し、残りの他方の基板とスペーサー手段を介して前記2枚の基板を貼合わせる工程の間に液晶を滴下注入する工程を含む、いわゆる滴下工法で液晶表示装置を作製した場合の本発明による液晶表示装置の一実施例を説明する。

【0053】まず滴下工法に関して図2と図3を用いて説明する。図2は本実施例で採用する滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下する工程の概略斜視図であり、図3は滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下した基板とスペーサー材を配置した対向する基板とを貼合わせる工程の概略断面の端面図である。

【0054】図2から配向処理を施した電極付き基板10b(図1で説明した基板1bと同様)の内側面の一部にスクリーン印刷等を用いてシール材11を任意のパターン状に形成し、そのシール材で囲まれた範囲に液晶1*

*2をディスペンサー等の液体吐出装置13を用いて滴下配置する。次に図3に示す様に、前記液晶を配置した基板10bと対向する配向処理を施した電極付き基板10a(図1で説明した基板1aと同様)の内側面に樹脂ビーズスペーサー材14(粒子径7.4 μ m)を散布により面内均一な密度で配置し固着する。そして前記基板10aと10bとを0.4~1 Torrの減圧にした真空槽15内で減圧下で貼合わせ、その後大気圧により基板を押圧することによりギャップ制御を行う。

10 【0055】以下、表2に実施例4~6と比較例4~6の各成分とその配合量、および、シール際の配向状態、120℃、1000時間の高温試験後の電流値変化と液晶の配向状態、60℃95%、1000時間の耐湿試験後の電流値変化と液晶の配向状態とを示す。

【0056】

【表2】

		実施例			比較例		
		4	5	6	4	5	6
"SP-1563"		68	60	68	62	58	55
"ビスコート#300"		5	5	5	8	15	5
"EC-A"		2	10	2	9	2	9
"エビコート802"							10
"KBM403"		3	3	3	3	3	3
"イルガキュア651"		5	5	5	5	5	5
"エビキュアZ"		4	4			4	
"UDH"				4			
"スーパータルクSG-95"		10	10	10	10	10	10
"アエロジルR202"		3	3	3	3	3	3
シール際の配向状態		◎	◎	◎	○	×	×
電流値	120℃1000時間	◎	◎	◎	○	◎	○
	60℃95%1000時間	◎	◎	◎	×	◎	×
配向状態	120℃1000時間	◎	◎	◎	○	○	○
	60℃95%1000時間	◎	◎	◎	×	◎	×

良好、○使用上問題無し、△将来の使用に際し問題あり、×使用不可

【0057】ここで、実施例4と5は1分子中に1個の(メタ)アクリル酸残基を有する(メタ)アクリル酸エステルの一種である"EC-A"の配合量が2重量%と10重量%と違い、実施例4と6は熱硬化剤がそれぞれ変性芳香族アミン系の熱硬化剤"エビキュアZ"とヒド

ボキシ当量だけ配合してものである。

【0058】この結果から、比較例5と6では未硬化成分が液晶中にとけ出しやすく、シール際の液晶の配向不良の領域が広いため、表示エリアを侵食している。また、比較例4と6では、耐湿試験後で電流値の増加が見られ、信頼性に弱い結果となっている。これは、エポキシ樹脂のような紫外線硬化時に重合に関与しない成分が多量に含まれているために、未硬化成分が水分や、高温時の液晶により溶出した場合と、熱硬化剤が存在しないので、架橋密度が小さくなりその結果透過度が大きくなって耐湿性が低下するなどのためと考えられる。

【0059】これに対し、実施例4~6では、シール際の配向状態も良好で、しかも高温、耐湿中での信頼性も

15

問題ない。従って、本発明のシール材を使用する事により、滴下工法の上でも信頼性の高い、表示品位の良好な本発明の液晶表示装置を提供できる。

【0060】

【発明の効果】本発明のシール材は、ラジカル重合機構を有する成分を使用したシール材であり、硬化収縮、熱膨張が小さく、紫外線硬化時にラジカル重合が阻害されず、未硬化成分の液晶への溶け出しが少ない、接着性、耐湿性に優れた液晶パネル用の液晶シール材を提供できる。またかかる液晶シール材によりシールされた液晶表示パネルを有してなる表示品位が良好で信頼性の高い液晶表示装置を提供できる。

【0061】また、シール材はラジカル重合機構で重合が進行するので、紫外線硬化を併用することにより、滴下工法の使用や、基板のアライメントずれ、及び、シール材の液だれやシール切れといった問題もなく、従って液晶表示装置に適用した場合に生産性の向上、及び歩留まりの向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の液晶表示装置用の液晶パネ

10

ルの断面模式図。

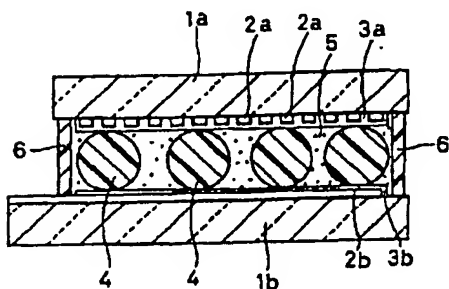
【図2】滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下する工程の概略斜視図。

【図3】滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下した基板とスペーサー材を配置した対向する基板とを貼合わせる工程の概略断面の端面図。

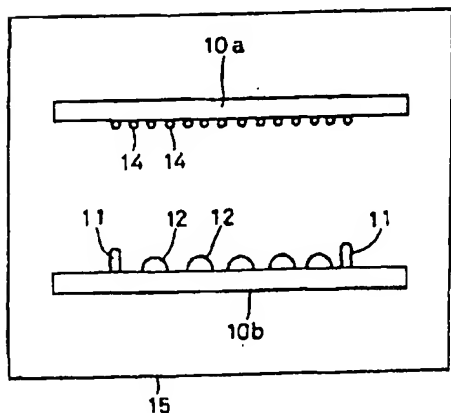
【符号の説明】

- 1 a、1 b 基板
- 2 a、2 b 透明電極
- 3 a、3 b ポリイミド配向膜
- 4 樹脂ビーズスペーサー材
- 5 液晶
- 6 シール材
- 10 a、10 b 配向処理を施した電極付き基板
- 11 シール材
- 12 液晶
- 13 液体吐出装置
- 14 樹脂ビーズスペーサー材
- 15 真空槽

【図1】



【図3】



【図2】

